

## Grafted polymer electrolyte membrane, method for the production thereof, and application thereof in fuel cells

**Publication number:** DE10220817

**Publication date:** 2003-11-27

**Inventor:**

**Applicant:** CELANESE VENTURES GMBH (DE)

**Classification:**






- international: **B01D71/40; B01D71/44; B01D71/78; B01D71/82; B01D71/00;** (IPC1-7): B01D69/00; C08J5/18; H01M8/02

- european: B01D71/40; B01D71/44; B01D71/78; B01D71/82; H01M8/10E2

**Application number:** DE20021020817 20020510

**Priority number(s):** DE20021020817 20020510

**Also published as:**

 WO03096464 (A3)  
 WO03096464 (A2)  
 EP1512190 (A3)  
 EP1512190 (A2)  
 US2005175879 (A1)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for DE10220817

Abstract of corresponding document: **US2005175879**

The present invention relates to a proton-conducting polymer electrolyte membrane based on polyvinylphosphonic acid/polyvinylsulfonic acid polymers, which owing to their excellent chemical and thermal properties, can be used for a variety of purposes and is particularly suitable as polymer electrolyte membrane (PEM) in PEM fuel cells.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**  
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 20 817 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 D 69/00**  
H 01 M 8/02  
C 08 J 5/18

⑳ Aktenzeichen: 102 20 817.4  
㉔ Anmeldetag: 10. 5. 2002  
㉕ Offenlegungstag: 27. 11. 2003

**DE 102 20 817 A 1**

㉑ **Anmelder:**  
Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt, DE

㉒ **Erfinder:**  
Erfinder wird später genannt werden

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung einer gepfropften Polymerelektrolytmembran und deren Anwendung in Brennstoffzellen
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure/Polyvinylsulfonsäure-Polymeren, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

**DE 102 20 817 A 1**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von organischen Polymeren, die mittels elektromagnetischer Strahlung vorbehandelt und dann mit Polyvinylphosphonsäure und/oder Polyvinylsulfonsäure gepfropft sind und die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können, insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

[0002] Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

[0003] Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d. h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

[0004] Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

[0005] Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymerelektrolytmembranen unterscheiden.

[0006] Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebundenen Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z. B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventionelle, sulfonierte Membranen wie z. B. Nafion verwendet werden.

[0007] So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z. B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

[0008] Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

[0009] Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschermembranen aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben.

[0010] Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorsulfonsäurepolymer Nafion® (US-A-3692569) von DuPont. Dieses Polymer kann wie in US-A-4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch erhalten durch Füllen eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US-A-5635041).

[0011] Methoden zur Synthese von Membranen ausgehend von ähnlichen perfluorierten Polymeren enthaltend sulfonsäurehaltige Gruppen wurden auch von Dow Chemical, Asahi Glass oder 3M Innovative Properties (US-A-6268532, WO 2001/44314, WO 2001/094427) entwickelt.

[0012] Eine weitere perfluorinierte Kationenaustauschermembran kann wie in US-A-5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomeren bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US-A-5834523 beschrieben.

[0013] US-A-6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

[0014] Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE-A-42 19 077, WO-96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE-A-195 27 435) bekannt.

[0015] Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

[0016] Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE-A-198 17 374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

[0017] Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfonierten Polyetherketonen und a) Polysulfonen (DE-A-44 22 158), b) aromatischen Polyamiden (DE-A-42 44 5264) oder c) Polybenzimidazol (DE-A-198 51 498) sind bekannt.

[0018] Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als "Vehicle-Mechanismus" (K.-D. Kreuer, Chem.

Mater. 1996, 8, 610–641).

[0019] Eine Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen besteht darin das Brennstoffzellensystem unter Druck zu betreiben um den Siedepunkt des Wassers zu erhöhen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Methode eine Vielzahl von Nachteilen mit sich bringt, da das Brennstoffzellensystem komplizierter wird, der Wirkungsgrad abnimmt und anstatt einer gewünschten Gewichtsverringerung eine Gewichtszunahme erfolgt. Weiterhin führt eine Druckerhöhung zu einer höheren mechanischen Beanspruchung der dünnen Polymermembran und kann zu einem Versagen der Membran und somit Systemausfall führen.

[0020] Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden, die ohne Befeuchtung betrieben werden können. So beschreibt WO 96/13872 und die korrespondierende US-A-5525436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

[0021] In J. Electrochem. Soc., Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121–L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

[0022] Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymermembranen wird die – zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit – eingesetzte Mineralsäure (meist konzentrierte Phosphorsäure) entweder nach der Formgebung eingesetzt oder alternativ dazu die basische Polymermembran direkt aus Polyphosphorsäure wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 101 17 686.4, Nr. 101 44 815.5 und Nr. 101 17 687.2 hergestellt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure, respektive Polyphosphorsäure. Die Polymermembran erfüllt dabei weitere wesentliche Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

[0023] Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. Grothaus Mechanismus transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610–641).

[0024] Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z. B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen < 100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150–200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773–779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

[0025] Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z. B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamt-Wirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z. B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

[0026] Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem einen entscheidenden Nachteil auf. So liegt Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure als Elektrolyt vor, der durch ionische Wechselwirkungen nicht permanent an das basische Polymer gebunden ist und durch Wasser ausgewaschen werden kann. Wasser wird wie oben beschrieben bei der elektrochemischen Reaktion an der Kathode gebildet. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C so wird das Wasser zum Grossteil als Dampf durch die Gasdiffusionselektrode abgeführt und der Säureverlust ist sehr gering. Fällt die Betriebstemperatur jedoch unter 100°C, z. B. beim An- und Abfahren der Zelle oder in Teillastbetrieb wenn eine hohe Stromausbeute angestrebt wird, so kondensiert das gebildete Wasser und kann zu einem verstärkten Auswaschen des Elektrolyten, hochkonzentrierte Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure, führen.

[0027] Dies kann bei der vorstehend beschriebenen Fahrweise der Brennstoffzelle zu einem stetigen Verlust der Leitfähigkeit und Zellleistung führen, welche die Lebensdauer der Brennstoffzelle vermindern kann.

[0028] In der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) wird als Brennstoff eine Methanol-Wasser-Gemisch zur Oxidation eingesetzt. Beim notwendigen direkten Kontakt der mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten Membran mit dem wässrigen Brennstoffgemisch an der Anode kommt es zu einem steten Auswaschen des Elektrolyten und somit zu einem irreversiblen Leistungsabfall. Deshalb sind mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierte Polymerelektrolytmembranen nicht für den Einsatz in einer Direktmethanolbrennstoffzelle geeignet.

[0029] Beide Klassen von protonenleitenden Membranen können auch über Strahlenpfropfen hergestellt werden.

[0030] Dazu kann wie in EP-A-667983 oder DE-A-198 44 645 beschrieben an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm bestehend aus einem fluorierten oder teilfluoriertem Polymeren eine Pfropfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. Als Pfropfkomponente können alternativ fluorierte aromatische Monomere wie Trifluorstyrol verwendet werden (WO 2001/58576). In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Als

Sulfonierungsmittel werden dabei Chlorsulfonsäure oder Oleum verwendet. In JP 2001/302721 wird ein mit Styrol gepfropfter Film mit 2-kefentafluorpropansulfonsäure reagiert und so eine Membran mit einer Protonenleitfähigkeit von 0,32 S/cm im befeuchteten Zustand erzielt. Gleichzeitig mit der Pfpfropfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften und die Brennstoffpermeabilität verändert werden. Als Vernetzer können beispielsweise wie in EP-A-667983 beschrieben Divinylbenzol und/oder Triallylcyanurat oder wie in JP 2001/216837 beschrieben 1,4-Butandiolacrylat verwendet werden.

[0031] Die so hergestellten sulfonierten Membranen basieren auf dem "Vehicle-Mechanismus" und benötigen zum Betrieb in der Brennstoffzelle eine Befeuchtung und sind somit wie oben beschrieben auf eine Betriebstemperatur unterhalb dem Siedepunkt des Wassers beschränkt.

[0032] Die Verfahren zur Herstellung solcher strahlengepfropften und sulfonierten Membranen sind sehr komplex und umfassen zahlreiche Prozessschritte wie i) Herstellungen des Polymerfilmes; ii) Bestrahlung des Polymerfilmes vorzugsweise unter Inertgas und Lagerung bei tiefen Temperaturen ( $< -60^{\circ}\text{C}$ ); iii) Pfpfropfungsreaktion unter Stickstoff in einer Lösung aus geeignetem Monomeren und Lösungsmittel; iv) Extraktion des Lösungsmittels; v) Trocknung des gepfropften Filmes; vi) Sulfonierungsreaktion in Anwesenheit aggressiver Reagenzien und chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Chlorsulfonsäure in Tetrachlorethan; vii) mehrmaliges Waschen zum Entfernen überschüssiger Lösungsmittel und Sulfonierungsagenzien; viii) Reaktion mit verdünnten Laugen wie Kalilauge zur Umwandlung in Salzform; ix) mehrmaliges Waschen zum Entfernen überschüssiger Lauge; x) Reaktion mit verdünnter Säure wie Salzsäure; xi) abschliessendes Waschen mehrmaliges Waschen zum Entfernen überschüssiger Säure.

[0033] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in einer Vereinfachung und Reduktion der Prozessschritte bei der Herstellung einer erfindungsgemässen Membran mittels Strahlenpfropfen, so daß diese auch in technischem Massstab durchführbar sind.

[0034] Gelöst wird diese Aufgabe durch Pfpfropfung unter Verwendung von vinylhaltigen Säuren wie Vinylphosphonsäure und/oder Vinylsulfonsäure. Dadurch entfallen die zum Einbau der kationentauschenden Gruppen notwendigen Schritte vi) bis xi).

[0035] Eine alternative Möglichkeit zur Herstellung einer strahlengepfropften Membran zum Betrieb bei Temperaturen oberhalb  $100^{\circ}\text{C}$  wird in JP 2001-213987 (Toyota) beschrieben. Hierzu wird ein teilfluorierter Polymerfilm aus Polyethylen tetrafluorethylen oder Polyvinylidendifluorid bestrahlt und anschliessend mit einem basischen Monomer wie Vinylpyridin reagiert. Durch den Einbau von gepfropften Seitenketten aus Polyvinylpyridin zeigen diese strahlengepfropften Materialien eine hohe Quellung mit Phosphorsäure. Durch Dotierung mit Phosphorsäure werden so protonenleitende Membranen mit einer Leitfähigkeit von 0,1 S/cm bei  $180^{\circ}\text{C}$  ohne Befeuchtung hergestellt.

[0036] Nachteile einer solchen Membran ist in Analogie zu den oben beschrieben mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten Membranen die Tatsache, dass der Elektrolyt mit flüssigem Wasser leicht ausgewaschen werden kann.

[0037] JP 2000/331693 beschreibt die Herstellung einer anionenaustauschenden Membran durch Strahlenpfropfung. Dabei wird die Pfpfropfungsreaktion mit Vinylbenzyltrimethylammoniumsalz oder quaternären Salzen von Vinylpyridin oder Vinylimidazol durchgeführt. Solche anionenaustauschenden Membranen sind jedoch nicht für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet.

[0038] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, bei der ein Auswaschen des Elektrolyten verhindert wird. Insbesondere soll so die Betriebstemperatur von  $< 0^{\circ}\text{C}$  bis auf  $200^{\circ}\text{C}$  ausgeweitet werden können. Eine Brennstoffzelle enthaltend eine erfindungsgemässe Polymerelektrolytmembran soll sich eignen für reinen Wasserstoff sowie für zahlreiche kohlenstoffhaltige Brennstoffe insbesondere Erdgas, Benzin, Methanol und Biomasse.

[0039] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Modifizierung eines Pulvers auf Basis von technischen Polymeren mittels elektromagnetischer Strahlung und anschliessender Behandlung mit Vinylphosphonsäurehaltigen und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren und deren nachfolgenden Polymerisation und Formgebung die zu einer gepfropften Polymerelektrolytmembran oder einem Ionomer führen, wobei das Polyvinylphosphonsäure-/Polyvinylsulfonsäurepolymer kovalent an das Polymerrückgrat gebunden ist.

[0040] Bedingt durch die Konzentration an Polyvinylphosphonsäure-/Polyvinylsulfonsäurepolymer, seine hohe Kettenflexibilität und die hohe Säurestärke der Polyvinylphosphonsäure beruht die Leitfähigkeit auf dem Grotthus-Mechanismus und das System benötigt somit keine zusätzliche Befeuchtung bei Temperaturen oberhalb dem Siedepunkt des Wassers. Umgekehrt ist bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Wassers durch die Anwesenheit der Polyvinylsulfonsäure bei entsprechender Befeuchtung eine ausreichende Leitfähigkeit des Systems zu beobachten.

[0041] Die polymere Polyvinylphosphon-/Polyvinylsulfonsäure die durch reaktive Gruppen auch vernetzt werden kann, ist in Folge der Pfpfropfungsreaktion kovalent an die Polymerkette gebunden und wird durch gebildetes Produktwasser oder im Falle einer DMBZ durch den wässrigen Brennstoff nicht ausgewaschen. Eine erfindungsgemässe Polymerelektrolytmembran besitzt eine sehr geringe Methanolpermeabilität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in einer DMBZ.

[0042] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A. Bestrahlen eines Polymeren mit elektromagnetischer Strahlung unter Erzeugung von Radikalen
- B. Herstellung einer Mischung das in Schritt A) bestrahlten Polymeren mit Vinylphosphonsäurehaltigen Monomeren und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren gegebenenfalls unter Zugabe eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches,
- C. Polymerisation der in Schritt B) eingebrachten Vinylphosphonsäurehaltigen und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren
- D. Giessen eines flächigen Gebildes aus der in Schritt C) erhaltenen Lösung
- E. Trocknung des flächigen Gebildes unter Ausbildung einer selbsttragenden Membran

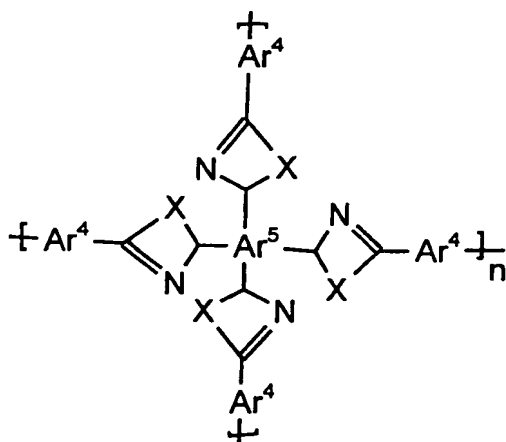
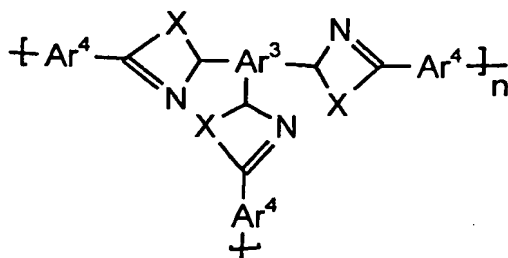
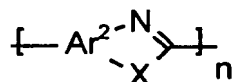
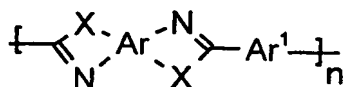
[0043] Bei den in Schritt A) eingesetzten Polymeren handelt es sich vorzugsweise um ein oder mehrere organische Polymere, die mindestens ein Fluor-, Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten.

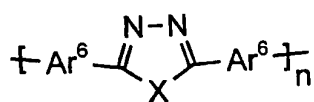
[0044] Nicht limitierende Beispiele solcher Polymere sind Polytetrafluorethylen, expandiertes Polytetrafluorethylen, Polyvinylidendifluorid, Polyhexafluorpropylen, Polyethylentetrafluorethylen, Polyacetale, Polyoxymethylene, Polyether, Polypropylenoxide, Polyepichlorhydrine, Phenoxy-Harze, Epoxid-Harze, Polytetrahydrofurane, Furan-Harze, Polyphe-  
nylenoxide, Polyetherketone, Polyketone, Phenol-Aryl-Harze, Polyhydroxyessigsäure, Polypropionsäure, Polypivalo-  
lacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonate, Polyhydroxybenzoat, Polyethylenterephthalate, Polybutylen-  
terephthalate, Polysulfidether, Polyphenylensulfide, Polyethersulfone, Polysulfone, Polyimine, Polyisocyanide, Poly-  
etherimine, Polyaniline, Polyamide, Polyharstoffe, Aminoharze, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Poly-  
zazine, Polyphosphazene.

[0045] Besonders bevorzugt sind basische Polymere die mindestens ein Stickstoffatom in einer Wiederholungseinheit enthalten. Insbesondere bevorzugt sind basische Polymere, die mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit enthalten. Innerhalb dieser Gruppe sind insbesondere Polymere auf Basis von Polyazolen bevorzugt. Diese basischen Polyazol-Polymere enthalten mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit.

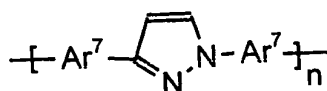
[0046] Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

[0047] Das basische Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

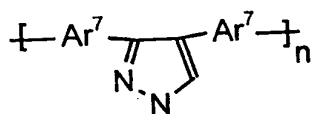




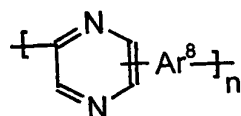
(V)



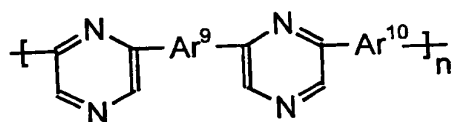
(VI)



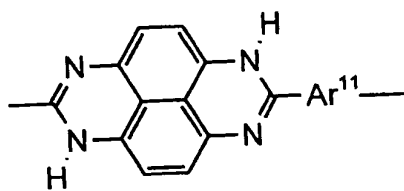
(VII)



(VIII)

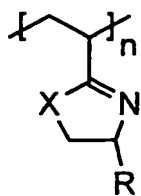


(IX)



(X)

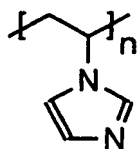




(XI)

5

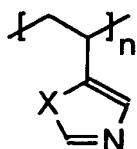
10



(XII)

15

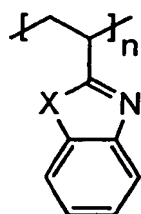
20



(XIII)

25

30

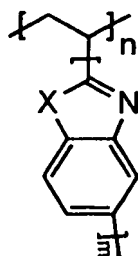


(XIV)

35

40

45



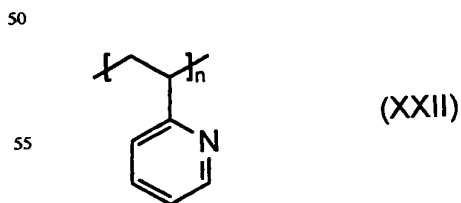
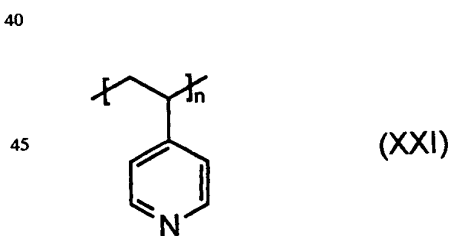
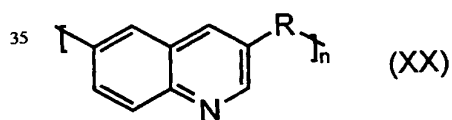
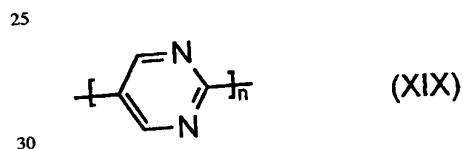
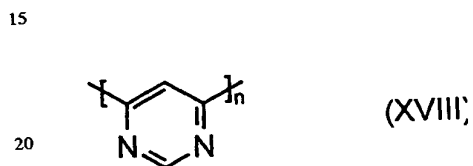
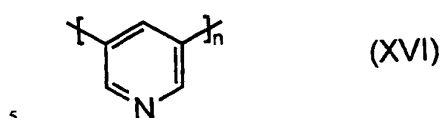
(XV)

50

55

60

65



60 worin  
 Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder  
 mehrkernig sein kann,  
 Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder  
 mehrkernig sein kann,  
 Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein-  
 oder mehrkernig sein kann,  
 65 Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder  
 mehrkernig sein kann,  
 Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder

mehrkernig sein kann,

Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

[0048] Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

[0049] Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

[0050] Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

[0051] Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

[0052] Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

[0053] Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

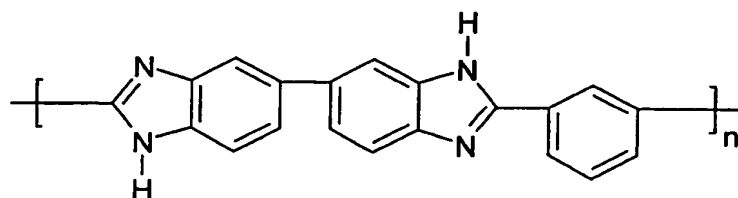
[0054] Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

[0055] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das hochtemperaturstabile Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

[0056] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) bis (XII) enthält

[0057] Die Anzahl der wiederkehrenden Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

[0058] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Ein Beispiel eines äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (Ia) wiedergegeben:



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

[0059] Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polytriazole, Polyoxadiazole, Polythiadiazole, Polypyrazole, Polyquinoxalines, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

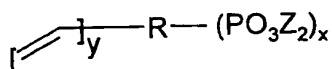
[0060] Besonders bevorzugt ist Celazole der Fa. Celanese, insbesondere ein solches bei dem das in der deutschen Patentanmeldung Nr. 101 29 458.1 beschriebene durch Sieben aufgearbeitete Polymer eingesetzt wird.

[0061] Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,8 bis 10 dl/g, ins-

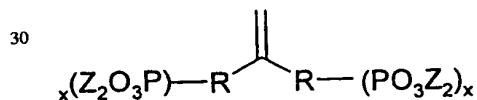
besondere 1 bis 10 dl/g.

- [0062] Zur Erzeugung der Radikale wird das Polymer in Schritt A) ein oder mehrmals mit einer oder verschiedenen elektromagnetischen Strahlungen behandelt bis eine ausreichende Konzentration an Radikalen erhalten wird. Als elektromagnetische Strahlungen werden  $\beta$ -,  $\gamma$ - und/oder Elektronen Strahlen eingesetzt. Eine ausreichend hohe Konzentration an Radikalen wird durch eine Strahlungsdosis von 1 bis 500 kGy, bevorzugt von 3 bis 300 kGy und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 200 kGy erreicht. Besonders bevorzugt erfolgt die Bestrahlung mit Elektronen. Die Bestrahlung kann an Luft oder Inertgas erfolgen.

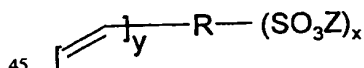
- [0063] Nach der Bestrahlung können die Proben bei Temperaturen unterhalb  $-50^{\circ}\text{C}$  über Wochen gelagert werden, ohne dass die Radikalaktivität nennenswert verloren geht.
- [0064] Bei dem in Schritt B) und Schritt C) verwendeten organischen Lösungsmittel kann jedes organische Lösungsmittel verwendet werden. Bevorzugt sind solche die eine homogene Mischung aus dem Polymeren aus Schritt A) und den vinylhaltigen Säuren aus Schritt B) erzeugen. Bevorzugte Lösungsmittel sind aprotische Lösungsmittel wie Dimethylacetamid, N-methyl pyrrolidon, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid (DMSO).
- [0065] Bei der in Schritt B) und Schritt C) verwendeten Lösung von Vinylhaltigen Phosphonsäure-Monomer handelt es sich um Verbindungen der Formel



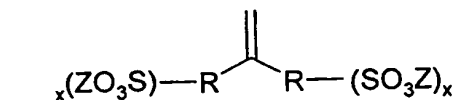
- 20 worin  
R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN,  $\text{NZ}_2$  substituiert sein können,  
Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und  
25 x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,  
y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,  
und/oder der Formel



- 35 worin  
R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN,  $\text{NZ}_2$  substituiert sein können,  
Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und  
40 x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,  
[0066] Bei der in Schritt B) und Schritt C) verwendeten Lösung von Vinylhaltigen Sulfonsäure-Monomer handelt es sich um Verbindungen der Formel



- worin  
R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN,  $\text{NZ}_2$  substituiert sein können,  
50 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und  
x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,  
y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,  
55 und/oder der Formel



- worin  
R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN,  $\text{NZ}_2$  substituiert sein können,  
65 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und  
x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,  
[0067] Die in Schritt B) und Schritt C) verwendete Lösung kann sowohl Vinylhaltige Sulfonsäure-Monomere als auch

Vinylhaltige Phosphonsäure-Monomere enthalten. Das Mischungsverhältnis Vinylhaltige Sulfonsäure-Monomere zu Vinylhaltigen Phosphonsäure-Monomeren beträgt zwischen 1 : 99 und 99 : 1, vorzugsweise 1 : 50 und 50 : 1, insbesondere 1 : 25 und 25 : 1.

[0068] Der Gehalt an Vinylsulfonsäure Monomeren in solchen Lösungen beträgt mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

[0069] Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylsulfonsäure eingesetzt. Die Vinylsulfonsäure weist eine Reinheit von mehr als 90%, bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

[0070] Der Gehalt an Vinylphosphonsäure Monomeren in solchen Lösungen beträgt mindestens 3 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 99 Gew.-%.

[0071] Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Die Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 90%, bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

[0072] Anstelle einer Lösung kann die Vinylphosphonsäurehaltige/Vinylsulfonsäurehaltige Mischung auch noch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten.

[0073] Die Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphon-/Sulfonsäure Monomeren in Schritt C) erfolgt bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, insbesondere zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Inertgas wie Stickstoff.

[0074] Die Polymerisation führt zu einer Zunahme des Volumens und des Gewichtes. Der Pfpfgrad, charakterisiert durch die Gewichtszunahme während des Pfpfens beträgt mindestens 10%, vorzugsweise grösser 20% und ganz besonders bevorzugt grösser 50%.

[0075] Der Pfpfgrad wird aus der Masse des trockenen Filmes vor dem Pfpfen,  $m_0$ , und der Masse des getrockneten Filmes nach dem Pfpfen und Waschen (gemäß Schritt D),  $m_1$ , berechnet gemäss

$$\text{Pfpfgrad} = (m_1 - m_0)/m_0 \cdot 100$$

[0076] Nach einmaligem Durchlaufen der vorstehenden Schritte können diese in der beschriebenen Abfolge mehrmals wiederholt werden. Die Anzahl der Wiederholungen richtet sich nach dem gewünschten Pfpfgrad.

[0077] Das in Schritt C) erhaltene Polymer enthält zwischen 0,5 und 96 Gew.-% des organischen Polymeren sowie zwischen 99,5 und 4 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure und/oder Polyvinylsulfonsäure. Bevorzugt enthält das in Schritt C) erhaltene Polymer zwischen 3 und 90 Gew.-% des organischen Polymeren sowie zwischen 97 und 10 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure und/oder Polyvinylsulfosäure.

[0078] Das Gießen (Schritt D) eines flächigen Gebildes, insbesondere einer Polymerfolie, aus einer Polymerlösung gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0079] Die Trocknung des flächigen Gebildes in Schritt E) erfolgt bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300°C. Die Trocknung erfolgt unter Normaldruck oder reduziertem Druck. Die Trocknungsdauer ist von der Dicke der Folie abhängig und beträgt zwischen 10 Sekunden und 24 Stunden. Insofern das in Schritt D) gebildete flächige Gebilde eine Folie ist, wird diese gemäß Schritt F) getrocknet und ist anschließend selbsttragend, so daß sie weiterverarbeitet werden kann. Die Trocknung erfolgt mittels in der Folienindustrie üblichen Trocknungsverfahren.

[0080] Mit Hilfe der in Schritt E) durchgeführten Trocknung wird das organische Lösungsmittel weitestgehend entfernt. So beträgt der Restgehalt an organischen Lösungsmittel üblicherweise kleiner als 30 Gew.-%, bevorzugt kleiner 20 Gew.-% insbesondere bevorzugt kleiner als 10 Gew.-%.

[0081] Eine weitere Absenkung des Rest-Lösemittelgehaltes auf unter 2 Gew.-% läßt sich durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur und Trocknungsdauer erzielen. In einer Variante kann die Trocknung auch mit einem Waschschritt kombiniert werden. Ein besonders schonendes Verfahren zur Nachbehandlung und Entfernung des Restlösemittels ist in der deutschen Patentanmeldung 101 09 829,4 offenbart.

[0082] Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten mit Säure dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten undotierten Polymermembranen bereits eine intrinsische Leitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb 100°C und ohne Befeuchtung. Diese begründet sich insbesondere durch eine kovalent an das Polymergerüst gebundene polymere Polyvinylphosphonsäure und/oder Polyvinylsulfonsäure.

[0083] Diese Eigenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Membran beträgt mindestens 0,001 S/cm, bevorzugt mindestens 10 mS/cm, insbesondere mindestens 20 mS/cm.

[0084] Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt E) kann das flächige Gebilde durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch zusätzlich vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

[0085] Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0,6 bis 1,75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

[0086] In einem weiteren Schritt kann die erfindungsgemäß hergestellte gepfpfte Membran durch Waschen mit Wasser oder Alkoholen wie Methanol, 1-Propanol, Isopropanol oder Butanol bzw. Mischungen von nicht umgesetzten Bestandteilen befreit. Das Waschen findet bei Temperaturen von Raumtemperatur (20°C) bis 100°C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 80°C und ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur bis 60°C statt.

[0087] Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A erfolgen oder nach der Polymerisation

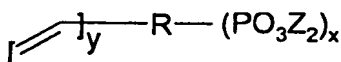
[0088] Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

- Sulfate wie:  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{RbSO}_4$ ,  $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  
 Phosphate wie:  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{HSbP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ ,  
 Polysäure wie:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 21-29$ ),  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 21-29$ ),  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{HSbWO}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  
 5  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{HfNbO}_5$ ,  $\text{HTiNbO}_5$ ,  $\text{HTiTaO}_5$ ,  $\text{HSbTeO}_6$ ,  $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{HSbO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$   
 Selenite und Arsenide wie:  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{AsO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  
 Oxide wie:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$   
 Silikate wie: Zeolithe, Zeolithe ( $\text{NH}_4^+$ ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite,  $\text{NH}_4$ -Analcine,  $\text{NH}_4$ -  
 Sodalite,  $\text{NH}_4$ -Gallate, H-Montmorillonite  
 10 Säuren wie:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{SbF}_5$   
 Füllstoffe wie: Carbide, insbesondere  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.  
 [0089] Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1–20 wt%, bevorzugt 0,2–15 wt%, ganz bevorzugt 0,2–10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der  
 15 Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896–902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; Des-Marteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385–90.)  
 20 [0090] Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:  
 Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat,  
 Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat,  
 Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat,  
 25 Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat,  
 Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,  
 Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat,  
 Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat,  
 Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexansulfonat,  
 30 Perfluorosulfoimide und Nafion.  
 [0091] Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP 2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektroden Einheit verbessern. Die Funktionsweise und molekulare Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N. S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998 beschrieben.  
 35 [0092] Nicht limitierende Beispiele, für solche Additive sind:  
 Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.  
 40 [0093] In einer weiteren Variante der Erfindung kann die Polymerisation gemäß Schritt C) nach der Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt D) erfolgen. Die Polymerisation erfolgt in diesem Fall in der dünnen Schicht.  
 [0094] Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen, ganz besonders bevorzugt in Direkt-Methanol Brennstoffzellen, verwendet.  
 45 [0095] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die gemäß Schritt C) erhältlichen Polymerlösungen.  
 Diese stellen wertvolle Zwischenprodukte dar. Zusätzlich können diese Lösungen auch zur Beschichtung von Elektroden eingesetzt werden oder – nach Abtrennung der Lösemittel – als Ionomer verwendet werden.  
 [0096] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Polymer erhältlich durch Abtrennung oder Verdampfen des Lösemittels aus Schritt C). Solche Polymere und Lösungen können auch als Ionomere zur Beschichtung von Elektroden oder zum Füllen von porösen Polymersubstraten, wie zum Beispiel expandiertes Teflon, verwendet werden.  
 55 [0097] In einer weiteren Verfahrensvariante kann ein solches Polymer nach Abtrennung oder Verdampfen des Lösungsmittels aus nach Schritt C) auch mittels klassischer Verfahren der thermoplastischen Formgebung wie Spritzgießen oder Extrusion zu protonenleitenden Membranen verarbeitet werden.  
 [0098] Auch in dieser Verfahrensvariante können die vorstehend genannten Hilfs- und Füllstoffe enthalten sein.  
 [0099] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.  
 60 [0100] In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden.  
 [0101] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazo-

len oder einer Polymerblendmembran enthält.

# Patentansprüche

1. Protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A. Bestrahlen eines Polymeren mit elektromagnetischer Strahlung unter Erzeugung von Radikalen
  - B. Herstellung einer Mischung des in Schritt A) bestrahlten Polymeren mit Vinylphosphonsäurehaltigen Monomeren und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren gegebenenfalls unter Zugabe eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches,
  - C. Polymerisation der in Schritt B) eingebrachten Vinylphosphonsäurehaltigen und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren
  - D. Giessen eines flächigen Gebildes aus der in Schritt C) erhaltenen Lösung
  - E. Trocknung des flächigen Gebildes unter Ausbildung einer selbsttragenden Membran
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt A) eingesetzten Polymeren um Polymere, die mindestens ein Fluor, Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten, handelt.
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der in Schritt B) verwendeten Vinylhaltigen Phosphonsäure Monomeren um Verbindungen der Formel



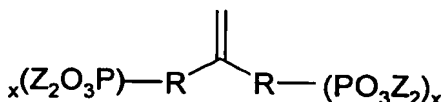
worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können, Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



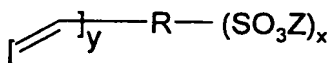
worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können, Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

handelt.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der in Schritt B) verwendeten Vinylhaltigen Sulfonsäure Monomeren um Verbindungen der Formel



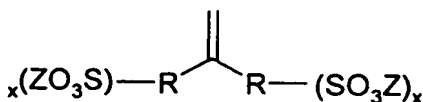
worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können, Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,

und/oder der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können, Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-

C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,

- 5 5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen von Vinylhaltigen Phosphonsäure/Sulfonsäure Monomer weitere zur Vernetzung befähigte Monomere enthalten.
6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerisation gemäß Schritt C) nach der Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt D) erfolgt.
7. Protonenleitende Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Eigenleitfähigkeit von mindestens 0,001 S/cm aufweist.
- 10 8. Protonenleitende Elektrolytmembran enthaltend zwischen 0,5 und 96 Gew.-% des Polymeren definiert in Anspruch 2 und zwischen 99,5 und 4 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure und Polyvinylsulfonsäure erhältlich durch Polymerisation der Monomeren definiert in Anspruch 3 und 4.
9. Protonenleitendes Polymergemisch erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte:
  - 15 A. Bestrahlen eines Polymeren mit elektromagnetischer Strahlung unter Erzeugung von Radikalen
  - B. Herstellung einer Mischung des in Schritt A) bestrahlten Polymeren mit Vinylphosphonsäurehaltigen Monomeren und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren gegebenenfalls unter Zugabe eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches,
  - C. Polymerisation der in Schritt B) eingebrachten Vinylphosphonsäurehaltigen und/oder Vinylsulfonsäurehaltigen Monomeren.
- 20 10. Protonenleitendes Polymergemisch gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt A) eingesetzten Polymeren um ein Polymermaterial definiert in Anspruch 2 handelt.
11. Protonenleitendes Polymergemisch gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt B) eingesetzten Vinylhaltigen Monomeren um Verbindungen definiert in Anspruch 3 und 4 handelt.
- 25 12. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
13. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und ein protonenleitendes Polymergemisch gemäß Anspruch 9 und gegebenenfalls in Kombination mit mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
- 30 14. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 12 und/oder 13 und/oder eine oder mehrere Membranen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 und/oder eines protonenleitenden Polymergemisches gemäß Anspruch 9
15. Verwendung des protonenleitenden Polymergemisches gemäß Anspruch 9 als Ionomer in Brennstoffzellen.